



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: 196 19 168.8-42
②② Anmeldetag: 11. 5. 96
②③ Offenlegungstag: —
②④ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 10. 97

DE 196 19 168 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
W.C. Heraeus GmbH, 63450 Hanau, DE

⑦④ Vertreter:
Kühn, H., Pat.-Ass., 63450 Hanau

⑦② Erfinder:
Landgraf, Günter, Dr., 63454 Hanau, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 43 20 072 C1
DE 31 09 927 C2
DE 21 17 449 A
DE 20 12 304 A
EP 06 69 300 A

DE-Z.: cfi/Ber. DKG 70 (1993), 146-148;
DE-Buch: ULLMANN: Encyklopädie der technischen
Chemie (2. Aufl.), 1929, Bd. 4, S. 837-838;

⑤④ Keramische Färbelösung (grau) und ihre Verwendung

⑤⑦ Mit wäßrigen keramischen Färbelösungen, die Palladium-
verbindungen enthalten, lassen sich Wand- und Bodenflie-
sen und andere keramische Gegenstände grau einfärben.
Die grauen Farben weisen keine Farbstiche auf.

DE 196 19 168 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine keramische Färbelösung, die im wesentlichen aus Wasser und darin gelöster Metallverbindung besteht, und ihre Verwendung.

Es ist bekannt, keramische Fliesen durch oberflächliches Aufbringen von in den Scherben eindringenden Färbelösungen und anschließendes Brennen zu dekorieren. Da die Färbelösungen beim Brennen mit dem Scherben reagieren, ist eine Oberflächenversiegelung oder -fixierung nicht mehr erforderlich. Die Färbelösungen enthalten entweder anorganische Metallverbindungen — Salze (Halogenide, Sulfate, Nitrate) und Komplexe — oder organische Metallkomplexe (Metallchelate). Beim Einbrennen bilden sich daraus die entsprechenden Metalloxide oder Metallsilicate als farbgebende Komponenten. Die Färbelösungen besitzen eine wasserähnliche Konsistenz, so daß sie sich durch Aufsprühen auf die zu dekorierenden Fliesen aufbringen lassen. Um für die Siebdruck-Technik geeignet zu sein, müssen sie zu Pasten verdickt werden, zum Beispiel durch den Zusatz eines Celluloseethers oder von wasserlöslicher Stärke (cfi/Ber. DKG 70 (1993), 146—148).

Nach der deutschen Patentanmeldung V 5652 IV c lassen sich Iris- und Regenbogeneffekte auf Gegenständen aus Glas, Keramik, Porzellan und Kunststoff erzielen, indem die Gegenstände in Lösungen von Chloriden und Bromiden des vierwertigen Titans, Zirkoniums oder Hafniums in organischen wasserlöslichen Lösungsmitteln eingetaucht und anschließend gegebenenfalls in der Hitze getrocknet werden.

DE 20 12 304 A betrifft ein Verfahren zur Herstellung farbiger keramischer Werkstoffe unter Verwendung der Lösung mindestens einer farbigen anorganischen Verbindung eines Metalls der Nebengruppen des Periodensystems der Elemente. Bevorzugt werden die Salze von Kobalt, Chrom, Mangan, Eisen und Titan in wässriger Lösung und tiefschwarze Farbtöne. So wird beispielsweise aus einer Aluminiumoxid-Keramik durch Behandeln mit einer wässrigen Lösung von Eisenchlorid, Chromsäureanhydrid, Kobaltacetat, Mangannitrat und Titansulfat, Trocknen und Brennen eine schwarzgefärbte Keramik erhalten, deren Schwarzfärbung infolge des Titan-Gehaltes bei einem nachfolgenden Brand in reduzierender Atmosphäre noch verstärkt wird.

Aus DE 21 17 449 A ist es bekannt, ungebrannte Keramik-Gegenstände durch Aufbringen und anschließendes Einbrennen von Färbelösungen zu dekorieren. Die Färbelösungen sind Lösungen von Salzen der Übergangsmetalle (genannt werden Kupfer, Kobalt, Chrom, Eisen, Mangan, Nickel, Gold, Platin, Uran) in wässrigen Mischungen, Glycerin, Alkohol, Zuckerlösungen oder ähnlichen Flüssigkeiten. Beim Brennen zersetzen sich die Übergangsmetallsalze zu den Oxiden, die die äußere Oberfläche der Keramik-Gegenstände gleichmäßig färben. Empfehlenswerte Salze der Übergangsmetalle sind u. a. die Acetate, Sulfate, Nitrate und Chloride. Die Färbelösungen können ein oder mehrere Übergangsmetallsalze enthalten.

In DE 31 09 927 C2 wird ein Verfahren zur Herstellung von mit Porphyr- oder ähnlichen Mustereffekten dekoriertem keramischem Material unter Verwendung von flüssigen Farzubereitungen in Form einer Dispersion oder Lösung einer oder mehrerer färbender Metallverbindungen in hydrophilem organischem Lösungsmittel, gegebenenfalls im Gemisch mit hydrophobem organischem Lösungsmittel und/oder Wasser, und Trocknung und Brennen vorgeschlagen. Geeignete

Farzubereitungen bestehen zum Beispiel aus Kobaltcarbonat, Dipenten und Polyacrylatharz, aus Nickelchlorid, Celluloseether, Polypropylenglykol und Wasser und aus Kobaltnitrat, Eisenchlorid, Kobaltoxid, Nickeloxid und Polyethylenglykol.

DE 43 20 072 C1 betrifft ein Verfahren zum Blau-, Lila- oder Rosafärben von Keramik-Oberflächen unter Verwendung wässriger Lösungen von Goldsalzen, zum Beispiel Gold(III)-chlorid und Tetrachlorogoldsäure. Die Goldsalz-Lösungen werden durch Sprühen, Tauchen, Malen oder Drucken aufgebracht. Die mit den Goldsalz-Lösungen behandelte Keramik wird getrocknet und bei Temperaturen zwischen 300 und 1400°C gebrannt. Bei der thermischen Zersetzung der Goldsalze bildet sich elementares Gold in feinverteilter Form. Die erzeugten Farbtöne hängen sowohl von der Goldkonzentration der wässrigen Lösungen als auch von der Brenntemperatur ab.

Es stehen keramische Färbelösungen zur Verfügung, mit deren Hilfe sich in ansprechenden Farben eingefärbte Fliesen und andere keramische Gegenstände herstellen lassen. Auch die Erzeugung grauer Farben mit entweder Eisen- und Kobaltverbindungen oder Rutheniumverbindungen enthaltenden Färbelösungen ist bekannt; allerdings weisen diese grauen Farben Grün-, Braun- oder Blaustiche auf.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine im wesentlichen aus Wasser und darin gelöster Metallverbindung bestehende Färbelösung zu finden, mit der sich auf keramischen Gegenständen neutrale — das heißt, von Farbstichen freie — graue Farben erzeugen lassen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch eine Färbelösung, die als gelöste Metallverbindung eine Palladiumverbindung enthält.

Bewährt hat sich die erfindungsgemäße Färbelösung mit einer Palladium-Konzentration von 0,1—25 Gewichts-%; vorzugsweise beträgt die Palladium-Konzentration 0,2—5 Gewichts-%.

Für die Färbelösung eignen sich solche Palladiumverbindungen, die in Wasser löslich sind oder wasserlösliche Verbindungen bilden. Die Palladiumverbindungen können Salze anorganischer und organischer Säuren, anorganische Komplexverbindungen und Verbindungen mit organischen Komplex- oder Chelatbildnern sein. Palladiumverbindungen dieser Art sind an sich bekannt und im Handel erhältlich. Beispiele dafür sind Palladiumchloride, -sulfate, -nitrate und -acetate, Halogenopalladate, Palladiumammin-Komplexverbindungen und Chelate mit Alkanolaminen, besonders Di- und Triethanolamin, Diketonen, besonders Acetylaceton, Hydroxycarbonsäuren, besonders Milchsäure und Citronensäure, und Aminopolycarbonsäuren, wie Ethylen-diamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Hydroxyethylendiaminotriessigsäure. Besonders bewährt haben sich Palladium(II)-chlorid, Palladium(II)-sulfat und die Tetrachloropalladate. Die Palladiumverbindungen können einzeln oder im Gemisch miteinander in der Färbelösung vorhanden sein.

Die Färbelösung wird durch Lösen der Palladiumverbindung(en) in Wasser hergestellt, gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser mischbaren Co-Lösungsmittels (Cosolvens), zum Beispiel eines Alkohols, Glykols, Glykolethers oder Polyethylenglykols.

Mit der Erfindung wird die Möglichkeit geschaffen, keramische Gegenstände unter Anwendung einer keramischen Färbelösung in ästhetisch ansprechenden grauen Farben einzufärben. Die erzeugten grauen Farben

sind neutral — sie weisen keine Farbstiche auf. Ihre Intensität hängt sowohl von der Art und Konzentration der Palladiumverbindungen als auch von der Einbrenntemperatur und der Natur des Scherbens ab. Färbelösungen mit einem Palladium-Gehalt von 0,2–1 Gewichts-% erzeugen eine hellgraue Farbe, solche mit einem Palladium-Gehalt von 1–3 Gewichts-% eine mittel- bis dunkelgraue Farbe und solche mit einem Palladium-Gehalt von über 3 Gewichts-% eine anthrazitähnliche bis grauschwarze Farbe.

Die Färbelösung läßt sich auf einfache Weise durch Aufsprühen auf die zu dekorierenden Gegenstände aufbringen. Erfordert die Art und Weise des Aufbringens eine eher pastenartige Beschaffenheit, so kann die Viskosität der Färbelösung, wie an sich bekannt, durch den Zusatz verdickender Mittel entsprechend eingestellt werden.

Mit der erfindungsgemäßen Färbelösung können gebrannte und ungebrannte, glasierte und unglasierte keramische Gegenstände eingefärbt werden. Besonders interessante Dekorationsmöglichkeiten bieten sich, wenn die Färbelösung für das Einfärben von keramischen Wand- und Bodenfliesen benutzt wird. Die Einbrenntemperatur wird entsprechend den einzufärbenden Gegenständen gewählt und liegt vorzugsweise im Bereich von 800–1250°C liegen.

Die mit der Färbelösung behandelten und anschließend gebrannten keramischen Gegenstände zeichnen sich durch die gleichmäßige Verteilung der farbgebenden Komponenten in einer relativ dicken Oberflächenschicht aus. Die infolge des Eindringens der Färbelösung in den Scherben ausgebildete gefärbte Oberflächenschicht kann 1–2 Millimeter dick sein, so daß eine materialabtragende Bearbeitung der keramischen Gegenstände möglich ist, ohne den Farbeindruck zu beeinträchtigen. Daher kann zum Beispiel ohne ein Verblässen der Farbe den eingefärbten keramischen Gegenständen durch nachträgliches Abschleifen und Polieren ein hochglänzendes Aussehen verliehen werden.

Zur näheren Erläuterung werden in den folgenden Beispielen keramische Färbelösungen gemäß der Erfindung und das Einfärben von ungebrannten, unglasierten Fliesen, die durch Trockenpressen hergestellt wurden, mit den Färbelösungen beschrieben.

Beispiel 1

Durch Mischen von 90 g Wasser mit 10 g einer wäßrigen Palladium(II)-chlorid-Lösung (20% Palladium) wird eine Färbelösung mit einem Palladium-Gehalt von 2 Gewichts-% hergestellt.

Die Fliesen werden mit der Färbelösung besprüht und anschließend bei 1200°C gebrannt. Nach dem Brand weisen die Fliesen eine neutrale mittelgraue Farbe auf.

Beispiel 2

Durch Mischen von 50 g Wasser mit 50 g einer wäßrigen Palladium(II)-sulfat-Lösung (4% Palladium) wird eine Färbelösung mit einem Palladium-Gehalt von 2 Gewichts-% hergestellt.

Die Fliesen werden mit der Färbelösung besprüht und anschließend bei 1200°C gebrannt. Nach dem Brand weisen die Fliesen eine neutrale mittelgraue Farbe auf.

Durch Mischen von 95 g Wasser mit 5 g einer wäßrigen Natriumtetrachloropalladat-Lösung (20% Palladium) wird eine Färbelösung mit einem Palladium-Gehalt von 1 Gewichts-% hergestellt.

Die Fliesen werden mit der Färbelösung besprüht und anschließend bei 1200°C gebrannt. Nach dem Brand weisen die Fliesen eine neutrale hellgraue Farbe auf.

Patentansprüche

1. In den Scherben eindringende keramische Färbelösung, die im wesentlichen aus Wasser und darin gelöster Metallverbindung besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die gelöste Metallverbindung eine Palladiumverbindung ist und aus einem anorganischen oder organischen Palladiumsalz, einer anorganischen Palladium-Komplexverbindung oder einer Palladiumverbindung mit einem organischen Komplex- oder Chelatbildner besteht und daß die Palladium-Konzentration der Färbelösung 0,1–25 Gewichts-% beträgt.
2. Färbelösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladium-Konzentration der Färbelösung 0,2–5 Gewichts-% beträgt.
3. Färbelösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumverbindung ein Palladiumchlorid, Palladiumsulfat oder Tetrachloropalladat ist.
4. Färbelösung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumverbindung eine Verbindung des Palladiums mit einem Alkanolamin, einem Diketon, einer Hydroxycarbonsäure oder einer Aminopolycarbonsäure ist.
5. Färbelösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Palladiumverbindung zusätzlich ein mit Wasser mischbares Co-Lösungsmittel (cosolvens) enthält.
6. Verwendung der Färbelösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Einfärben von keramischen Wand- und Bodenfliesen.
7. Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbelösung auf durch Trockenpressen hergestellte ungebrannte Fliesen aufgebracht und die mit der Färbelösung versehenen Fliesen gebrannt werden.

- Leerseite -